

ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO AZO-CORANTE *PONCEAU 4R* UTILIZANDO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO COMO SUPERFÍCIE DE TRABALHO

Tássio Takashi de Oliveira Mitome,
Alexandre Varão Moura,
Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira

Agência financiadora: CNPq

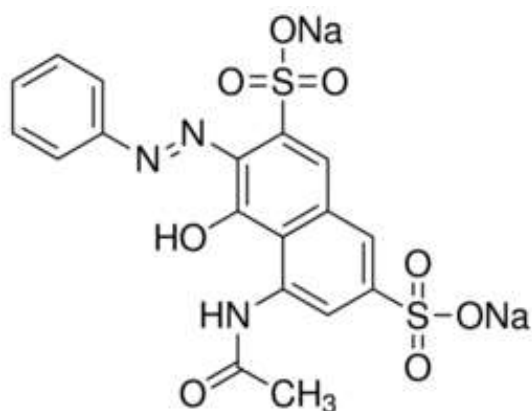
1. INTRODUÇÃO

Na indústria de alimentos, a prática de colorir os produtos para torná-los mais atrativos é bem estabelecida. No início, muitas dessas substâncias, como as especiarias e condimentos, já tinham a função de colorir os alimentos, mas com o passar do tempo foram gradativamente sendo substituídas por outras, tanto naturais quanto sintéticas (REYES *et al.*, 1996).

A legislação vigente é negligente quanto à presença e limites máximos permitidos para descarte destas substâncias, e, por consequência, resíduos industriais e domésticos enriquecidos com esses compostos vêm sendo lançados no meio ambiente de forma corriqueira e descontrolada. Como exemplo, podemos citar os azo-corantes, uma classe de compostos que têm em sua composição o grupo cromóforo azo (-N=N-), sendo tóxicos em altas dosagens e capazes de afetar as funções endócrinas dos seres vivos (RAWAT *et al.*, 2016).

Pela legislação brasileira atual, são permitidos o uso de apenas quatorze corantes artificiais, dentre os quais está o *Ponceau 4R* (*P-4R*; Figura 1), que atribui pigmentação vermelha ao produto (ANVISA, 2008). Para fins de controle de qualidade e monitoramento deste composto, vários métodos analíticos têm sido propostos, com base em técnicas cromatográficas e espectroscópicas (ZHANG *et al.*, 2017). Todavia, muitas delas são dispendiosas, susceptíveis a interferentes naturais e antrópicos presentes nas amostras, além de envolver complexas etapas de *clean up* antes da análise.

(A)



(B)



Figura 1 - Estrutura química (A) e aspecto físico (B) do azo-corante Ponceau 4R.

Como alternativa, os métodos eletroanalíticos vêm ganhando destaque por superar as dificuldades mencionadas anteriormente, além de permitir análises *in loco* (COMBEAU *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2017). Diante do exposto, esse trabalho tem por objetivo estudar o comportamento eletroquímico do *P-4R*, utilizando um eletrodo de carbono vítreo como sensor de trabalho, a fim de desenvolver um método eletroanalítico alternativo e capaz de determinar traços deste composto em amostras diversas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS:

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica e as respectivas soluções preparadas com água ultra-pura (Milli-Q, Millipore). As informações relacionadas à eletroatividade, comportamento redox, cinética eletródica, transporte de massa, mecanismos de troca eletrônica, entre outros fenômenos de superfície ocorridos com o P-4R, foram avaliadas com base nos valores de corrente de pico (I_p), potencial de pico (E_p) e potencial de pico a meia-onda ($E_{p1/2}$).

Os ensaios eletroanalíticos foram realizados em solução tampão Britton-Robinson e monitorados por voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada (VOQ), utilizando um potenciostato/galvanostato (μ -Autolab Type III, Methrom) conectado a uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: um eletrodo de carbono vítreo (ECV) como sensor de trabalho, um eletrodo de platina como auxiliar e um eletrodo do tipo Ag/AgCl como referência. Todas as medidas foram realizadas à 25 °C e em triplicata, sendo que os resultados estão apresentados como a média entre três medidas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Em solução tampão Britton-Robinson (pH 2), utilizando VC a 50 mV s⁻¹, o comportamento eletroquímico do P-4R sobre ECV foi caracterizado pela presença de dois picos redox bem definidos e de igual intensidade, um no sentido anódico (Pico A; +0,80 V) e outro no sentido catódico (Pico B; +0,77 V), que é característico de processos reversíveis. Constatou-se ainda que os valores de I_p , E_p e $E_{p1/2}$ permaneceram praticamente constantes mesmo após 30 varreduras consecutivas de potencial, indicando que o transporte de massa na interface eletrodo/solução é controlado por difusão.

Com o aumento da velocidade de varredura (5 a 500 mV s⁻¹), houve aumento não-linear nos valores de I_p , apesar de $E_{p1/2}$ manter-se praticamente constante (59/n mV; $n = 2e^-$), o que ratifica o caráter reversível do processo redox. Em relação ao aumento do pH do eletrólito, observou-se diminuição da intensidade dos processos e deslocamento para valores mais negativos, de modo que pH=2 foi selecionado como condição otimizada.

Após o estudo dos parâmetros que controlam a sensibilidade da VOQ (frequência de 150 Hz, amplitude de 30 mV e incremento de 3 mV), foi construída uma curva analítica para P-4R a partir do processo de oxidação, na faixa entre $1,0 \times 10^{-7}$ e $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com elevada correlação entre as medidas ($r = 0,9979$). A sensibilidade do método pode ser atestada pelos valores dos limites de detecção ($9,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹) e quantificação ($3,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹), que qualificam o método para a eletroanálise de traços do analito. Em síntese, o conjunto das figuras de mérito mostram que o protocolo eletroanalítico proposto pode vir a ser utilizado com êxito no monitoramento de P-4R em amostras contaminadas com este corante.

4. CONCLUSÃO

O processo redox do azo-corante P-4R sobre ECV possui características de um sistema reversível, cujo transporte de massa na interface eletrodo/solução é controlado por difusão. A alta reatividade obtida em meio ácido (pH = 2), possibilitou a eletroanálise de traços do analito, com limites de detecção e quantificação equivalentes a $9,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e $3,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, respectivamente. A sensibilidade e precisão alcançadas atestam a performance deste procedimento para a eletroanálise de P-4R em matrizes impactadas com este corante. Novos experimentos estão sendo conduzidos com a intenção de aplicar este procedimento em amostras ambientais impactadas por este azo-corante.

REFERÊNCIAS

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Listagem de monografias da farmacopeia brasileira. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B21321-1-0%5D.PDF>; acesso em: 07 de setembro de 2017.

COMBEAU, S.; CHATELUT, M.; VITTORI, O. Identification and simultaneous determination of azorubin, allura red and ponceau 4R by differential pulse polarography: application to soft drinks. *Talanta*, 56 (2002) 115-122.

RAWAT, D., MISHRA, V., SHARMA, R.S. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. *Chemosphere*, 155 (2016) 591-605.

REYES, F. G. R.; VALIM, M. F. C. F. A.; VERCESI, A. E. Effect of organism synthetic food colours on mitochondrial respiration. *Food Addit. Contam.*, v. 13, n.1, p. 5-11, 1996.

ZHANG, J.; SONG, X.-H.; MA, S.; WANG, X.; WANG, W.-C.; CHEN, Z.-D. A novel sodium dodecyl benzene sulfonate modified expanded graphite paste electrode for sensitive and selective determination of

dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 795 (2017) 10-16.